Ueber eine Synthese von 2-Phenyl-2,3-dihydro-γ-chinolonen, sowie 2-Phenyl-γ-oxy-chinolinen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde,

genehmigt von der

Philosophischen Fakultät der Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Berlin.

Von

Hans Baumgarten

aus Gifhorn (Hann.)

Spezialdruckerei für Dissertationen Dr. Hermann Eschenhagen KG., Ohlau i. Schl.

1953

173

Referenten:

Professor Dr. Mannich,

Professor Dr. Schlenk.

Tag der mündlichen Prüfung: 1. 7. 32.

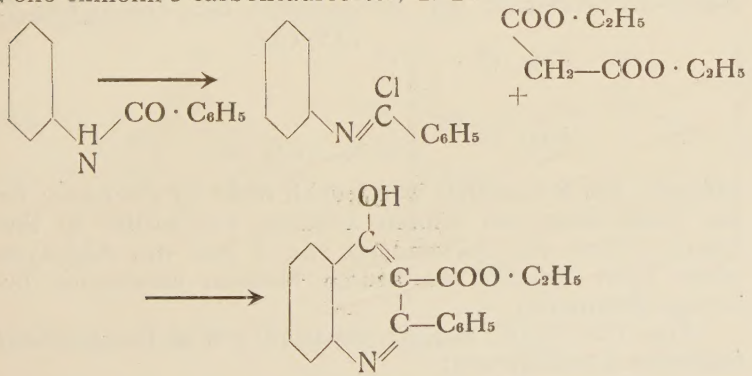
Promotion: 1. 3. 33.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Theoretischer Teil.

Ueber in α-Stellung phenylierte Dihydro-γ-chinolone und γ-Oxychinoline ist bisher kaum etwas bekannt, trotzdem ihre methoxylierten Derivate, wegen ihrer Beziehung zu den Farbstoffen der Flavanon- und Flavon-Reihe, von denen sie sich durch Ersatz von Sauerstoff durch Stickstoff als Heteroatom unterscheiden, gewisses Interesse verdienen. Auch erschien es nicht ausgeschlossen, daß derartigen Chinolin-Abkömmlingen bei ihrer Verwandtschaft mit verschiedenen Alkaloiden pharmakologisch wertvolle Eigenschaften zukommen könnten.

Die Synthese derartiger Verbindungen ist kürzlich von R. Seka und W. Fuchs[1]) in Angriff genommen worden. Sie gingen dazu vom Benzoylanilin bezw. seinen Methoxyl-Derivaten aus, die durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid in Chlorimide verwandelt wurden. Diese lieferten bei der Kondensation mit Natriummalonester, in allerdings schlechter Ausbeute, sofort die entsprechenden α-Phenyl-4-oxo-chinolin-3-carbonsäureester, z. B.

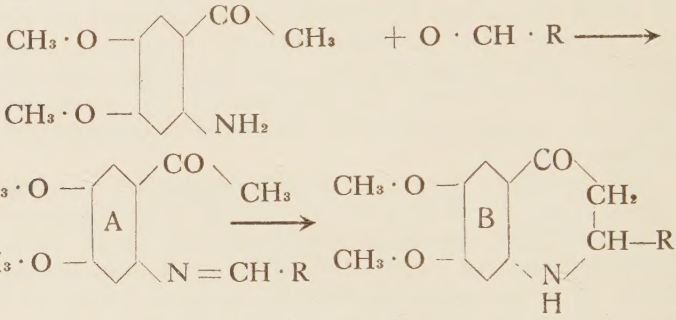


Diese Methode hat aber nach den Befunden von Seka und Fuchs nur beschränkte Anwendungsmöglichkeit; sie versagt bei den mehrfach methoxylierten Benzoylanilinen.

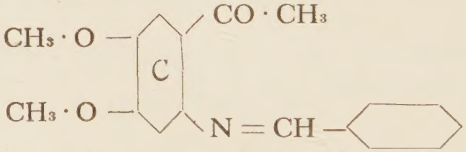
[1]) Monatshefte f. Chemie 57, 52 [1931].

Es ist deshalb in vorliegender Dissertation der Versuch gemacht worden, mehrfach methoxylierte α-Phenyl-Chinolone, vom o-Nitroacetoveratron ausgehend, aufzubauen. Hierzu boten sich zwei Wege.

Einmal wurde der Versuch gemacht, das aus dem o-Nitro-acetoveratron erhältliche o-Aminoacetoveratron mit Benzaldehyd oder seinen Derivaten zu den entsprechenden N-Benzylidenverbindungen A zu kondensieren und in diesen dann Ringschluß zu den α-Aryldimethoxydihydrochinolonen B nach



herbeizuführen. Bei Anwendung alkalischer Kondensationsmittel ließen sich die N-Benzyliden-Verbindungen, z. B. aus Amino-acetoveratron und Benzaldehyd die Verbindung C,

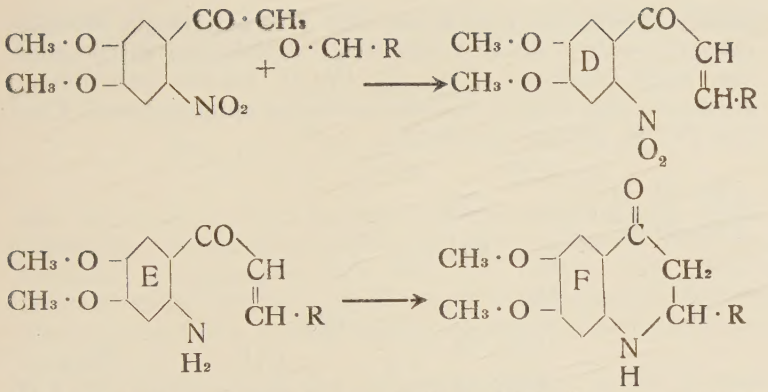


isolieren. Ein Ringschluß war jedoch nicht zu erreichen; bei der Behandlung mit Säuren zerfielen sie wieder in ihre Komponenten. Bei Anwendung von 2 Mol des Aldehyds, sowie beim Arbeiten im sauren Medium entstanden nur harzige Produkte[2]).

Zum Ziele führte dagegen ein zweiter Weg. Entsprechend folgender Formulierung:

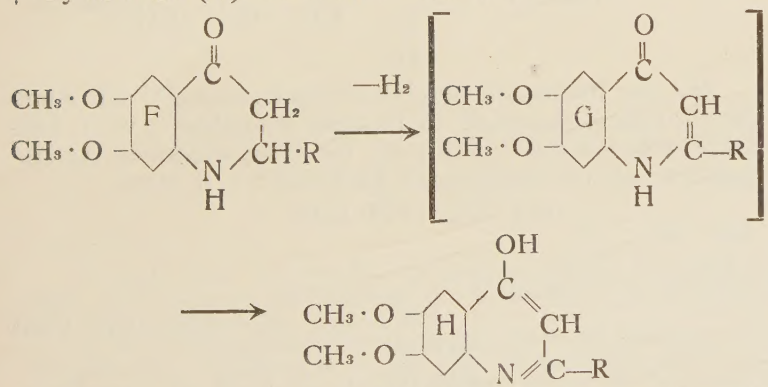
---

[2]) Vergl. dagegen v. Kostanecki und Mitarbeiter (Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 32, 326 [1899]), die Flavanon-Derivate direkt durch alkalische Kondensation von aromatischen o-Oxyketonen mit Aldehyden erhielten.



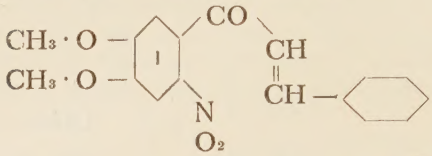
wurde o-Nitroacetoveratron mit Benzaldehyd oder anderen aromatischen Aldehyden zu o-Nitro-Chalkonen (D) kondensiert. Die daraus durch Reduktion erhältlichen o-Amino-Chalkone (E) ließen sich dann durch Ringschluß in die entsprechenden α-Aryldihydro-chinolone (F) überführen, da die Doppelbindung des α-Amino-chalkons, wie meist bei α, β-ungesättigten Ketonen, genügend additionsfähig ist, um die Aminogruppe anzulagern.

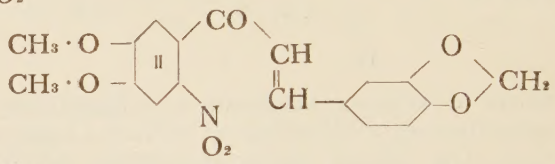
Die α-Aryldihydrochinolone (F) konnten durch Dehydrierung in die zugehörigen α-Arylchinolone (G) resp. α-Aryl-γ-oxychinoline (H) verwandelt werden:

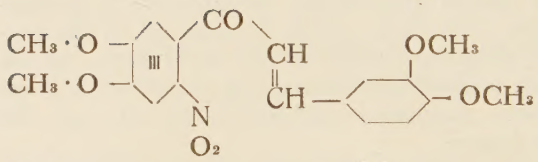


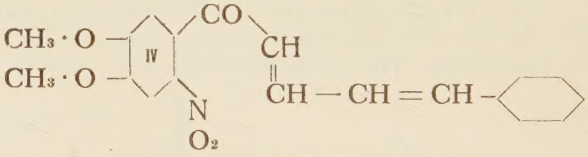
Die Kondensation von o-Nitroacetoveratron mit Benzaldehyd, Piperonal, Veratrumaldehyd, Zimtaldehyd und o-Nitrobenzaldehyd lieferte beim Arbeiten in äthylalkoho-

lischer Lösung bei Gegenwart von Natriumäthylat als Kondensationsmittel die den vier ersten Aldehyden entsprechenden Nitro-Chalkone (I, II, III, IV) in nahezu quantitativer Ausbeute, das dem o-Nitrobenzaldehyd entsprechende Chalkon (V) in 60%iger Ausbeute.

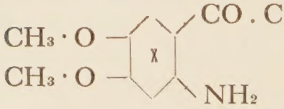




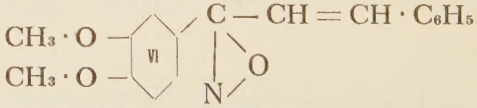




Bei der Reduktion der Nitro-Chalkone I—IV mit Zinnchlorür-Chlorwasserstoff in Eisessig entstehen zwei Produkte nebeneinander, und zwar die entsprechenden Aminochalkone und die zugehörigen Anthranile; z. B. aus I

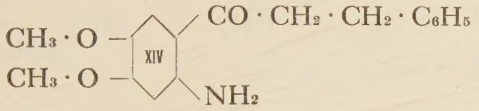


und



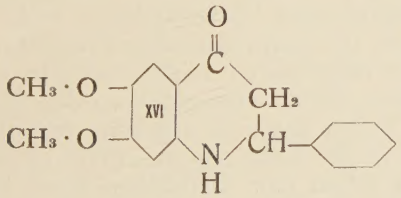
Da das Amino-Chalkon X basische Eigenschaften besitzt, die dem Anthranil VI fehlen, läßt es sich leicht von diesem

trennen. Beide Produkte liefern bei der katalytischen Reduktion dasselbe gesättigte Aminoketon XIV



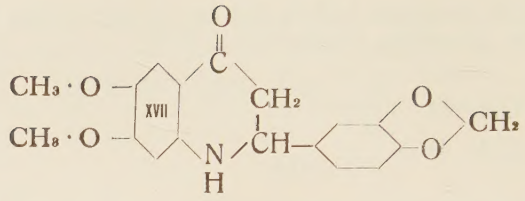
das sich auch bei der katalytischen Hydrierung des Nitro-Chalkons I sofort bildet, ohne daß sich in diesem Falle einheitliche Zwischenprodukte isolieren lassen. Aus diesem Grunde erwies sich auch die Darstellung der Amino-Chalkone durch katalytische Reduktion der Nitroverbindungen als unmöglich.

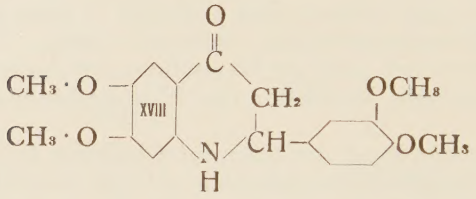
Die Umwandlung der o-Amino-Chalkone in die entsprechenden α-Phenyldihydrochinolone erfolgte sowohl bei Gegenwart von alkalischen wie von sauren Kondensationsmitteln. Im ersteren Falle wurden die Amino-Chalkone bei Gegenwart einer Spur trockenen Natriumäthylats im Vakuum destilliert. Infolge von Nebenreaktionen war die Ausbeute an Chinolon hierbei aber nur gering[3]). In nahezu quantitativer Ausbeute dagegen fand Umwandlung in die entsprechenden α-Phenyldihydrochinolone (XVI—XIX) statt, wenn die mit Salzsäure angesäuerten alkoholischen Lösungen der entsprechenden Amino-Chalkone für einige Zeit im Sieden gehalten wurden[4]).

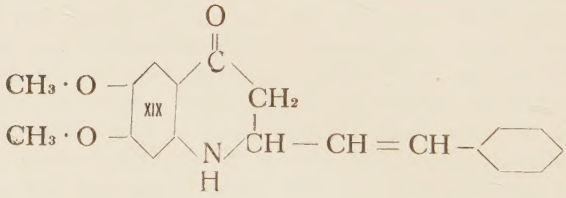


[3]) Vergl. auch Dannehl, Dissertation Berlin 1931, der den nicht methoxylierten Grundkörper der Reihe, das α-Phenyldihydrochinolon, auf analogem Wege erhielt.

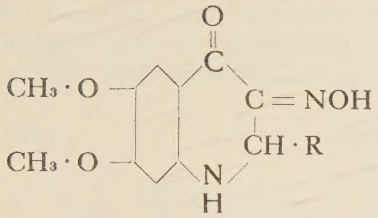
[4]) Die o-Amino-Chalkone zeigen also nach den bisherigen Untersuchungen im Verhalten weitgehende Analogie mit den o-Oxy-Chalkonen, die nach den Untersuchungen von v. Kostanecki und Mitarbeitern bei Behandlung mit Säuren in Flavanone übergehen. (Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. *37*, 784 [1904] u. Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. *37*, 1402 [1904].





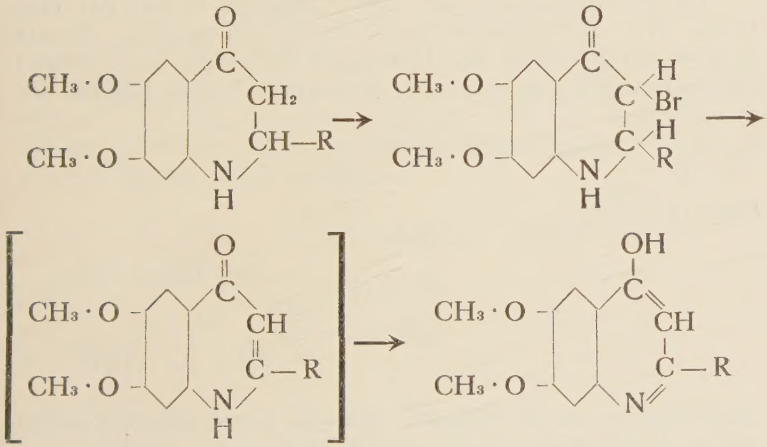


Die α-Phenyldihydrochinolone sind durchweg gelbe bis gelbbraune, in organischen Lösungsmitteln nicht sehr leicht lösliche Substanzen, die kaum basischen Charakter aufweisen. Ihre Lösungen in organischen Lösungsmitteln zeigen blauviolette Fluoreszenz. Näher untersucht wurden die Chinolone XVI und XVII. Dabei hat sich ergeben, daß die α-Phenyldihydrochinolone in der Ketoform und nicht in der Enolform vorliegen, worauf schon das Ausbleiben einer Farbreaktion mit Eisenchlorid hinwies. Mit p-Nitrophenylhydrazin gab das Chinolon XVI sowie seine N-Acetylverbindung die entsprechenden funktionellen Derivate. Mit Aethylnitrit, auch mit Natriumnitrit in Eisessig, gaben die Chinolone XVI und XVII die zugehörigen Nitrosoverbindungen, deren Verhalten bei der katalytischen Hydrierung — Zerfall in das Chinolon XVI oder XVII und Ammoniak — darauf hinwies, daß es sich um N-Nitrosoverbindungen und nicht um Iso-Nitrosoverbindungen der Formel



handelt, wie sie in der Flavanonreihe bei der Nitrosierung entstehen[5]). Anwendung eines Ueberschusses an Aethylnitrit änderte nichts an diesem Ergebnis.

Die Dehydrierung von hydrierten Chinolinderivaten ist bei Alkaloiden bereits mehrfach durchgeführt worden. Sie wurde entweder auf katalytischem Wege[6]) oder durch Einwirkung von Nitrobenzol[7]), von Merkuriacetat[8]) sowie von Jod[9]) erreicht. Bei den untersuchten α-Phenyldihydrochinolonen XVI und XVII ließ sie sich am günstigsten durch Einwirkung von Brom erzielen, wobei nach



[5]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. *37*, 773 [1904].

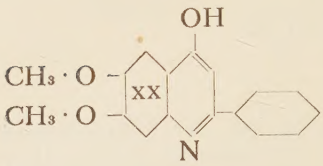
[6]) Ehrenstein, Arch. d. Pharm. *269*, 648 [1931].

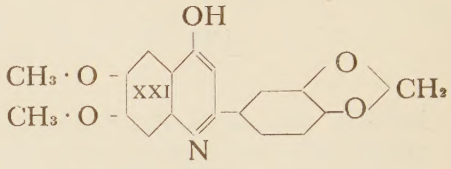
[7]) Lellmann und Reusch, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. *22*, 1390 [1889].

[8]) Tafel, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. *25*, 1622 [1892].

[9]) Schmidt, Arch. d. Pharm. *237*, 563 [1899].

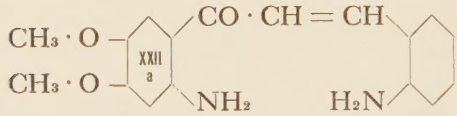
intermediäre Bromierung und folgende Abspaltung von Bromwasserstoff anzunehmen ist. Die Reaktionsprodukte XX und XXI liegen lediglich in der Oxychinolin-Form

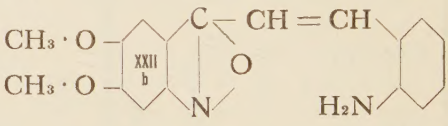




vor, wie das indifferente Verhalten gegenüber Ketonreagenzien bewies. Ihre gleichfalls blauviolett fluoreszierenden alkoholischen Lösungen gaben mit Eisenchlorid rote Farbreaktionen[10]), mit Diazomethan entsteht aus dem Oxychinolin XX der entsprechende Methyläther, mit Benzoylchlorid entstehen nach Schotten-Baumann in beiden Fällen die Benzoesäureester.

Bei der Reduktion des Nitro-Chalkons V war das Auftreten von drei verschiedenen Produkten möglich. Einmal konnte, entsprechend den bisherigen Befunden, das Diamino-Chalkon XXII a neben dem Amino-Anthranil XXII b entstehen.

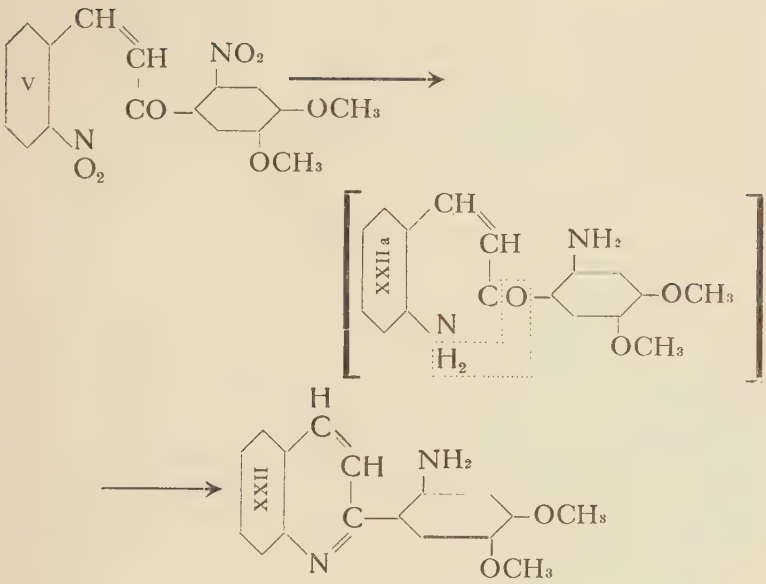




Andererseits war es möglich, daß sich durch innere Kondensation des Diamino-Chalkons XXII a nach

---

[10]) Nach E. Wohnlich geben γ-Oxychinoline mit Eisenchlorid eine rote Färbung, nicht aber die α-Oxychinoline. Arch. d. Pharm. 251, 534 [1913].



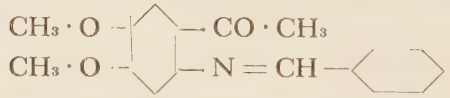
sofort das 2-(3',4'-Dimethoxy-6'-amino-phenyl)-chinolin XXII bildet[11]). Die Untersuchung zeigte, daß die Reaktion nur letzteren Verlauf nimmt; als einziges Produkt wurde das Phenylchinolin XXII erhalten.

---

[11]) Vergl. auch Goldschmidt (Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. *28*, 986, [1895]), der durch Reduktion von o-Nitro-Chalkon das 2-Phenyl-chinolin bekam.

Praktischer Teil.

N-Benzyliden-2-acetyl-4,5-dimethoxy-anilin.



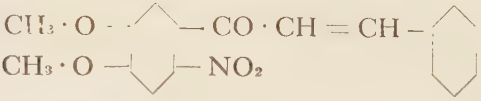
Eine Lösung von 6,0 g 3,4-Dimethoxy-6-amino-acetoveratron und 2,4 g Benzaldehyd in 60 ccm Methanol wird nach Zugabe einer 0,2 g Natrium enthaltenden konzentrierten Natriummethylat-Lösung zum Eindunsten gestellt. Die zurückbleibende Kristallmasse wird aus Methylalkohol umkristallisiert. Gelbe Prismen vom Schmelzpunkt 155°, die sich schon beim Umkristallisieren unter Benzaldehyd-Abspaltung etwas zersetzen.

0,1136 g Sbst.: 4,85 ccm N (19°, 762 mm).

$C_{17}H_{17}O_3N$: Ber.: N 4,95.
Gef.: N 5,0 .

Beim schwachen Erwärmen mit verdünnter Salzsäure wird unter Benzaldehyd-Abspaltung das ursprüngliche Amin zurückgebildet.

Benzyliden-3,4-dimethoxy-6-nitro-acetophenon (I).



Eine ungefähr 70° warme Lösung von 10 g (1 Mol) Nitroacetoveratron und 7 g (1,5 Mol) Benzaldehyd in 95 ccm Alkohol wird unter Umschütteln mit einer Natriumäthylat-Lösung, die etwa 0,2 g Na in 10 ccm Alkohol enthält, bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Aus der sich unter Temperaturanstieg dunkelbraun verfärbenden Mischung scheidet sich die Benzyliden-Verbindung quantitativ in derben Kristallen ab, die aus Eisessig umkristallisiert werden. Schwach orange-gelbe Prismen oder Nadeln vom Schmelzpunkt 161°,

die sich leicht in Aceton und Chloroform, schwerer in Benzol, kaum in Aether und Alkohol lösen.

0,1549 g Sbst.: 0,3708 g CO_2; 0,0657 g H_2O.
0,2140 g Sbst.: 8,5 ccm N (22°, 760 mm).
$C_{17}H_{15}O_5N$: Ber.: C 65,15; H 4,83; N 4,48.
Gef.: C 65,3 ; H 4,8 ; N 4,6 .

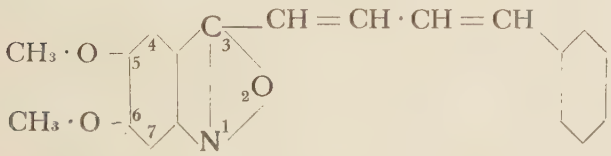
Reduktion des Benzyliden-nitro-acetoveratrons.

Zu einer durch Sättigen der Suspension von 50 g Zinnchlorür in 100 ccm Eisessig mit gasförmiger Salzsäure hergestellten Zinnchlorür-Chlorwasserstoff-Lösung wird unter Umschütteln eine 80° warme Lösung von 20 g vorstehender Verbindung (I) in 40 ccm Eisessig gegeben, wobei durch zeitweiliges Kühlen mit Wasser dafür gesorgt wird, daß die Temperatur nicht über 70° steigt. Das sich dabei fast sofort abscheidende Zinndoppelsalz wird nach dem Abkühlen abgesaugt. Ausbeute 30—35 g.

Zur Zersetzung werden je 10 g des Doppelsalzes mit 30 ccm gelbem Schwefelammon auf der Maschine ¼ Stunde geschüttelt und das Reduktionsprodukt durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether abgetrennt. Beim Schütteln der vereinigten ätherischen Lösungen mit 25 ccm einer 10%igen Salzsäure scheidet sich das salzsaure Salz des Benzylidenamino-acetoveratrons (X) als gelbe Kristallmasse ab. Ausbeute an daraus abgeschiedener freier Base 2,5 bis 3,5 g.

Beim Eindunsten der von diesem Niederschlag abgetrennten ätherischen Lösung hinterblieben 1,5—2,0 g Styryldimethoxy-anthranil (VI).

3 (ω)-Styryl-5,6-dimethoxy-anthranil (VI).

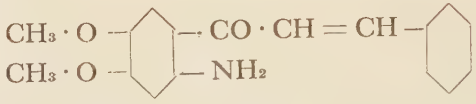


bildet, aus 70%igem Alkohol umkristallisiert, gelbe rhombische Nadeln oder sechsseitige Tafeln vom Schmelzpunkt 162°, die sich leicht in Eisessig, Aceton, Essigester, etwas schwerer

in Aether und schwer in Petroläther lösen. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe.

4,793 mg Sbst.: 12,730 mg CO_2; 2,32 mg H_2O.
0,1109 g Sbst.: 0,2943 g CO_2; 0,0534 g H_2O.
0,1214 g Sbst.: 5,2 ccm N (19°, 753 mm).
$C_{17}H_{15}O_3N$: Ber.: C 72,57; H 5,38; N 4,98.
Gef.: C 72,4 ; H 5,4 ; N 5,0 .
C 72,4 ; H 5,4 .

Benzyliden-3,4-dimethoxy-6-amino-acetophenon (X).



Das vorgeschriebene gelbe salzsaure Salz wird mit 7%iger Natronlauge digeriert bis es sich vollständig in eine rote Kristallmasse verwandelt hat. Aus Alkohol umkristallisiert, bildet das Amin tiefrote Prismen vom Schmelzpunkt 116,5 bis 117°. Leicht löslich in Eisessig, Aceton, Essigester, etwas schwerer in Aether, sehr schwer in Petroläther. Mit konz. Schwefelsäure gibt das Amin eine gelbrote Färbung.

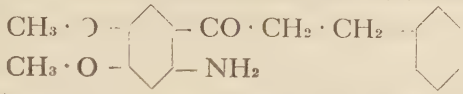
4,333 mg Sbst.: 11,410 mg CO_2; 2,33 mg H_2O.
0,1678 g Sbst.: 7,5 ccm N (20°, 755 mm).
$C_{17}H_{17}O_3N$: Ber.: C 72,05; H 6,05; N 4,95
Gef.: C 71,8 ; H 6,0 ; N 5,2 .

In üblicher Weise diazotiert, gibt das salzsaure Salz der Base mit alkalischer β-Naphthol-Lösung sofort eine tiefrote Fällung des entsprechenden Azofarbstoffes.

N-Benzoylverbindung. Eine Lösung von 0,5 g Base X in 15 ccm Chloroform wird bei Gegenwart von etwas überschüssiger Natronlauge mit 0,5 g Benzoylchlorid bis zum Verschwinden des Geruches geschüttelt. Die beim Eindunsten der abgetrennten Chloroform-Lösung hinterbleibende Benzoylverbindung schmilzt, aus Alkohol umkristallisiert, bei 161°.

0,1145 g Sbst.: 3,6 ccm N (20°, 766 mm).
$C_{24}H_{21}O_4N$: Ber.: N 3,62.
Gef.: N 3,7 .

3,4-Dimethoxy-6-amino-phenyl-(phenyläthyl)-keton (XIV).



Eine Lösung von 3 g Nitro-Verbindung I in 50 ccm Aceton wird bei Gegenwart von Palladium-Kohle (1 ccm einer 1%igen Palladiumchlorür-Lösung) als Katalysator in einer Wasserstoff-Atmosphäre bis zur Aufnahme von 4 Mol Wasserstoff geschüttelt. Das beim Eindunsten der filtrierten Lösung zurückbleibende gesättigte Aminoketon (XIV) kristallisiert aus Alkohol in blaßgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 90°.

0,1277 g Sbst.: 0,3343 g CO_2; 0,0788 g H_2O.

0,1247 g Sbst.: 5,2 ccm N (21°, 760 mm).

$C_{17}H_{19}O_3N$: Ber.: C 71,54; H 6,72; N 4,91.
Gef.: C 71,4 ; H 6,9 ; N 4,8 .

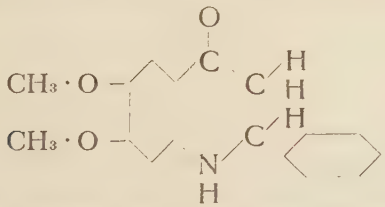
Dieselbe Verbindung entsteht bei der katalytischen Hydrierung des Amins X sowie des Anthranils VI, wobei sich bei ersterer Verbindung die Verwendung eines durch vorheriges Schütteln der Kohle mit Palladiumchlorür-Lösung in einer Wasserstoff-Atmosphäre vorbereiteten Katalysators empfahl.

N-Benzoylverbindung: 2 g des gesättigten Aminoketons XIV werden in Chloroform-Lösung in üblicher Weise bei Gegenwart von wässerigem Alkali und etwas überschüssigem Benzoylchlorid umgesetzt. Die beim Verdunsten der Chloroform-Lösung hinterbleibende Benzoylverbindung bildet nach dem Umkristallisieren aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 139°.

0,1279 g Sbst.: 3,8 ccm N (17°; 760 mm).

$C_{24}H_{23}O_4N$: Ber.: N 3,60.
Gef.: N 3,5 .

2-Phenyl-4-oxo-6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (XVI)



Eine Lösung von 5 g Benzyliden-amino-aceto-veratron (X) in 75 ccm Alkohol wird mit 25%iger Salzsäure bis zur

kongosauren Reaktion versetzt und nach Zugabe von 60 ccm heißem Wasser zur Auflösung des dabei ausgefallenen salzsauren Salzes der Base 1½ Stunden unter Rückfluß gekocht. Beim Erkalten kristallisieren 4 g Chinolon aus. Aus Methylalkohol schwach gelbe Nadeln oder Tafeln vom Schmelzpunkt 162—163°, die sich gut in Aceton, Eisessig und Alkohol, kaum in Aether und Petroläther lösen.

4,990 mg Sbst.: 13,180 mg CO_2; 2,640 mg H_2O.
0,1016 g Sbst.: 4,5 ccm N (19,5°; 749 mm).
$C_{17}H_{17}O_3N$: Ber.: C 72,05; H 6,05; N 4,95.
Gef.: C 72,0 ; H 5,9 ; N 5,1 .

Das Chinolin bildet mit wässerigen Säuren keine Salze. Bei kurzem Aufkochen mit 25%iger Salzsäure färbt es sich orangerot; die Verfärbung verschwindet beim Verdünnen mit Wasser wieder. In organischen Lösungsmitteln, wie Aether, zeigt es besonders bei starker Verdünnung blauviolette Fluoreszenz.

Die alkoholische Lösung zeigt mit Eisenchlorid keine Farbreaktion. Wasserstoff wird bei Anwesenheit von Palladiumkohle als Katalysator nicht aufgenommen.

p-Nitrophenyl-Hydrazon. Beim Eingießen einer 60° warmen Lösung von 1,4 g Chinolon (XVI) in 10 ccm 50%iger Essigsäure in eine gleichfalls 60° warme Lösung von 0,9 g p-Nitrophenylhydrazin in 6 ccm desselben Lösungsmittels tritt sofort Farbvertiefung und Abscheidung roter Kristalle ein. Diese werden nach Zusatz von 30 ccm Wasser abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus absolutem Alkohol umkristallisiert. Tiefrote, drusig vereinigte prismatische Nadeln vom Schmelzpunkt 236—237°.

5,058 mg Sbst.: 12,200 mg CO_2; 2,530 mg H_2O.
0,1134 g Sbst.: 13 ccm N (20°, 755 mm).
$C_{23}H_{22}O_4N_4$: Ber.: C 66,00; H 5,30; N 13,40.
Gef.: C 65,8 ; H 5,6 ; N 13,3 .

N-Acetylverbindung. Dargestellt durch vierstündiges Kochen von 1,5 g Chinolon XVI mit 10 ccm Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von 1,5 g wasserfreiem Natriumacetat. Die beim Versetzen der Reaktionsmischung mit 15 ccm Wasser anfangs ölig ausfallende, später erstarrende Acetylverbindung kristallisiert aus Alkohol in farb-

losen Prismen vom Schmelzpunkt 179—180°. Sie lösen sich gut in Alkohol, Aceton, Essigester und Eisessig.

5,038 mg Sbst.: 12,975 mg CO_2; 2,680 mg H_2O.
3,091 mg Sbst: 0,120 ccm N (24°, 762 mm).
$C_{19}H_{19}O_4N$: Ber.: C 70,12; H 5,89; N 4,31.
Gef.: C 70,2 ; H 6,0 ; N 4,5 .

p-Nitrophenyl-hydrazon der N-Acetyl-Verbindung. Beim Zugeben einer 60° warmen Lösung von 0,36 g p-Nitrophenylhydrazin in 5 ccm 50%iger Essigsäure zu der gleichwarmen Lösung von 0,65 g der N-Acetyl-Verbindung in 10 ccm des gleichen Lösungsmittels findet keine sichtbare Reaktion und Kristallabscheidung statt. Nach anschließendem kurzen Erwärmen der Mischung auf 100° entsteht bei Zugabe der doppelten Menge Wasser eine milchige Mischung, aus der Kochsalz das p-Nitrophenyl-hydrazon als eine nach einiger Zeit festwerdende Schmiere abscheidet. Beim Behandeln mit Aether zerfällt sie in ein gelbes Pulver. Aus 80%iger Essigsäure eigelbe Prismen, die bei 270° noch nicht geschmolzen sind.

3,368 mg Sbst.: 0,363 ccm N (25°, 756 mm).
$C_{25}H_{24}O_5N_4$: Ber.: N 12,18.
Gef.: N 12,3 .

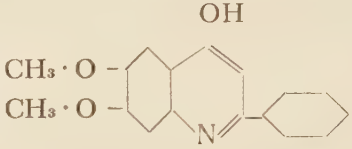
N-Nitrosoverbindung: Die Lösung von 0,5 g Chinolin XVI in 13 ccm Eisessig wird mit 0,2 g Aethylnitrit versetzt. Nach ½ stündigem Stehen bei Zimmertemperatur beginnt sich die Nitrosoverbindung kristallin abzuscheiden. Nach drei Stunden werden die noch gelösten Anteile durch vorsichtigen Wasserzusatz ausgefällt. Ausbeute quantitativ. Aus Alkohol gelbliche Prismen vom Schmelzpunkt 170—172° (unter Zersetzung), die die Liebermann'sche Reaktion geben.

0,1202 g Sbst.: 0,2879 g CO_2; 0,0554 g H_2O.
0,1210 g Sbst.: 9,8 ccm N (23°, 748 mm).
$C_{17}H_{16}O_4N_2$: Ber.: C 65,35; H 5,17; N 8,97.
Gef.: C 65,3 ; H 5,2 ; N 9,2 .

Eine Lösung der Nitrosoverbindung in Aceton nimmt bei der katalytischen Hydrierung mit Palladium-Kohle als Katalysator die für 3 Mol Wasserstoff berechnete Menge auf. Der nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibende Rückstand besteht aus dem ursprünglichen Chinolon XVI. Ebenso wurde dieses Chinolon XVI bei der Reduktion der

Nitrosoverbindung mittels Zinkstaub und Essigsäure zurückgebildet.

2-Phenyl-4-oxy-6,7-dimethoxy-chinolin (XX).

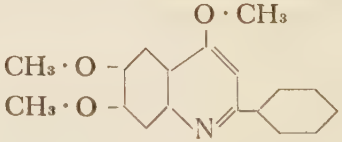


Die Lösung von 4,2 g des Chinolons XVI in 45 ccm Eisessig wird ohne äußere Kühlung mit einer Lösung von 2,65 g (1,1 Mol) Brom in 5 ccm Eisessig unter gutem Rühren versetzt. Fast sofort beginnt dabei die Abscheidung einer braun gefärbten Substanz, die nach ½ stündigem Stehen abgesaugt und mit Aether gewaschen wird. (Ausbeute 2,5 g.) Beim Digerieren mit 20 ccm kalt gesättigter Natriumbicarbonat-Lösung bei 60° wird sie gelblich. Die dabei bromfrei gewordene Substanz (2 g) kristallisiert aus Eisessig in sehr feinen farblosen Nädelchen vom Schmelzpunkt 268—272°, die sich gut in Chloroform, Alkohol und 15%iger Natronlauge, schwer in Essigester und Aceton, nicht in Aether lösen.

4,470 mg Sbst.: 11,840 mg CO_2; 2,230 mg H_2O.
2,936 mg Sbst.: 0,135 ccm N (24°, 757 mm).
$C_{17}H_{15}O_3N$: Ber.: C 72,57; H 5,38; N 4,98.
Gef.: C 72,2 ; H 5,6 ; N 5,3 .

Die Lösungen des Phenyl-oxy-dimethoxy-chinolins in organischen Lösungsmitteln zeigen starke blauviolette Fluoreszenz. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid ziegelrot. Gegenüber Keton-Reagentien verhielt sich das Oxychinolin indifferent, ebenso bei einem Versuch, in Eisessiglösung mit Palladiumkohle als Katalysator Wasserstoff anzulagern.

2-Phenyl-4,6,7-trimethoxy-chinolin.



Die Lösung von 0,5 g vorstehender Verbindung XX in 50 ccm Alkohol wird mit überschüssiger ätherischer Diazo-

methanlösung (ca. 3 Mol) versetzt. Nach 24 stündigem Stehen bei Zimmertemperatur werden die Lösungsmittel abdestilliert. Zur Entfernung nicht umgesetzten Oxy-chinolins wird der Rückstand mit 5 ccm 15%iger Natronlauge kurz aufgekocht, und die ungelösten Teile nach dem Verdünnen mit Wasser abgesaugt. Ausbeute 0,25 g. Aus Alkohol derbe rhombische, farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 163—164°.

5,211 mg Sbst.: 13,990 mg CO_2; 2,740 mg H_2O.

3,362 mg Sbst.: 7,645 mg AgJ.

$C_{18}H_{17}O_3N$: Ber.: C 73,19; H 5,81; $O \cdot CH_3$ 31,53.

Gef.: C 73,2 ; H 5,9 ; $O \cdot CH_3$ 30,1 .

Bei der Methoxylbestimmung wurde die Temperatur der siedenden Jodwasserstoffsäure eingehalten, damit nur Methoxyl-Gruppen erfaßt wurden und nicht eine etwa entstandene Methyl imid-Gruppe.

2-Phenyl-4-benzoyloxy-6,7-dimethoxy-chinolin.

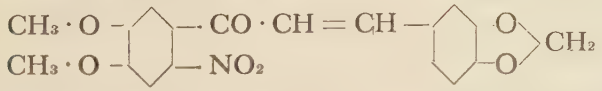
0,4 g Oxychinolin XX werden in Chloroform gelöst und mit 0,5 g Benzoylchlorid bei Gegenwart überschüssiger Natronlauge geschüttelt. Die nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterbleibende Benzoyl-Verbindung kristallisiert aus Alkohol in seidenglänzenden farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 158—159°.

0,1270 g Sbst.: 4,05 ccm N (25°, 754 mm).

$C_{24}H_{19}O_4N$: Ber.: N 3,64.

Gef.: N 3,6 .

Piperonyliden-3,4-dimethoxy-6-nitro-acetophenon (II).



In analoger Weise, wie es bei der Benzyliden-Verbindung I beschrieben, durch Kondensation von 10,0 g (1 Mol) Nitroacetoveratron mit 8,2 g (1,2 Mol) Piperonal dargestellt. Aus Eisessig gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 193—193,5°, die sich leicht in Chloroform und heißem Eisessig lösen, schwerer in Aceton, kaum in Alkohol und Aether. Mit konz. Schwefelsäure färben sie sich rot.

0,1310 g Sbst.: 0,2892 g CO_2; 0,0519 g H_2O.

0,1230 g Sbst.: 4,3 ccm N (21°, 761 mm).

$C_{18}H_{15}O_7N$: Ber.: C 60,48; H 4,23; N 3,92.
Gef.: C 60,2 ; H 4,4 ; N 4,1 .

Dieselbe Verbindung beschreiben bereits W. Lawson, W. H. Perkin jr. und R. Robinson[12]), die aber angeben, daß sie bei 176—177° schmilzt, dann wieder fest wird und sich schließlich unscharf bei ungefähr 200° wieder verflüssigt, welche Angabe nicht bestätigt werden konnte.

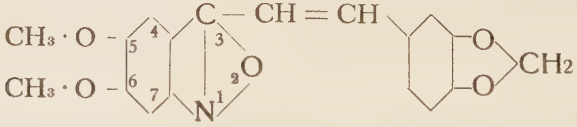
Reduktion des Piperonyliden-nitro-acetoveratrons (II).

Zur Reduktion der Nitroverbindung II wird analog wie im vorbeschriebenen Falle eine Lösung von 20 g in 140 ccm Eisessig unter Einhaltung der gleichen Reaktionsbedingungen in eine 50 g Zinnchlorür enthaltende Zinnchlorür-Chlorwasserstofflösung gegossen. Ausbeute an abgeschiedenem rotbraunen Doppelsalz 24—27 g.

Je 15 g dieses Zinndoppelsalzes werden analog, wie es bei der entsprechenden Benzyliden-Verbindung I beschrieben ist, mit 60 ccm Schwefelammon zersetzt, und die abgeschiedenen Reduktionsprodukte, der besseren Löslichkeit halber, mit Chloroform aufgenommen.

Beim Schütteln dieser Lösung mit 20 ccm 10%iger Salzsäure scheidet sich das in kaltem Wasser schwer lösliche salzsaure Salz des Amins XI als bräunlicher Niederschlag ab

3-(ω-4',5'-Methylendioxy-styryl)-5,6-dimethoxy-anthranil (VII)

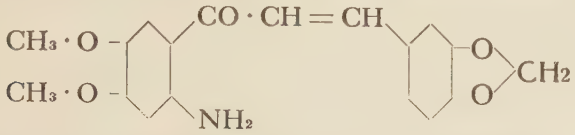


hinterbleibt aus einem derartigen Ansatz beim Abdestillieren des Chloroforms in einer Ausbeute von 2,5—3 g. Aus Aceton unter Zusatz von Alkohol umkristallisiert, bildet es gelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 196—197°, die sich leicht in Eisessig und Chloroform, schwerer in Alkohol, Aether und Aceton lösen. Mit konz. Schwefelsäure färben sie sich tief gelbrot.

[12]) Journ. Chem. Soc. *125*, 653 [1924].

0,1292 g Sbst.: 0,3149 g CO_2; 0,0558 g H_2O.
0,1139 g Sbst.: 4,6 ccm N (21°, 741 mm).
$C_{18}H_{15}O_5N$: Ber.: C 66,44; H 4,65; N 4,31.
Gef.: C 66,5 ; H 4,8 ; N 4,5 .

Piperonyliden-3,4-dimethoxy-6-amino-acetophenon (XI).



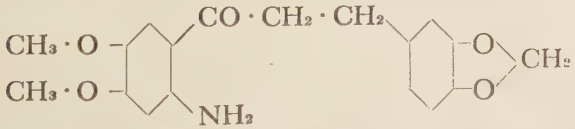
Das gelbe salzsaure Salz wird mit überschüssiger 15%iger Natronlauge digeriert, bis die Farbe durchweg nach orangegelb umgeschlagen ist. Das so in einer Ausbeute von 4,5—5 g erhaltene freie Amin kristallisiert aus einem Gemisch von Methylalkohol und Eisessig (1 + 1) in orangegelben Prismen vom Schmelzpunkt 190—191°. Sie lösen sich gut in Chloroform und Eisessig, schwerer in Aceton, Alkohol und Aether und färben sich mit konz. Schwefelsäure rotviolett.

0,1207 g Sbst.: 0,2927 g CO_2; 0,0574 g H_2O.
0,1241 g Sbst.: 4,7 ccm N (19,5°; 748 mm).
$C_{18}H_{17}O_5N$: Ber.: C 66,03; H 5,24; N 4,28.
Gef.: C 66,1 ; H 5,3 ; N 4,4 .

In üblicher Weise diazotiert, gibt das salpetersaure Salz des Amins mit alkalischer β-Naphthol-Lösung tiefrote Azofarbstoff-Reaktion.

N-Benzoyl-Verbindung. 0,5 g der Base werden in Chloroform-Lösung nach Schotten-Baumann benzoyliert. Die beim Verdunsten des Chloroforms hinterbleibende Benzoylverbindung kristallisiert aus Aceton in gelben Prismen vom Schmelzpunkt 233°, die sich beim Uebergießen mit konz. Schwefelsäure blaugrün färben.

3,4-Dimethoxy-6-amino-phenyl-(4'-5'-methylendioxy-phenyl-aethyl)-keton (XV).



1,5 g Nitroverbindung II werden in 75 ccm Aceton gelöst und mit Palladium-Kohle (1 ccm einer 1%igen Palladium-

chlorürlösung) als Katalysator in einer Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt, wobei schnell die 4 Mol entsprechende Wasserstoffmenge aufgenommen wird. Das beim Eindunsten der filtrierten Lösung sich ausscheidende Hydierungsprodukt kristallisiert aus Alkohol in bräunlich verfärbten Nadeln vom Schmelzpukt 114°.

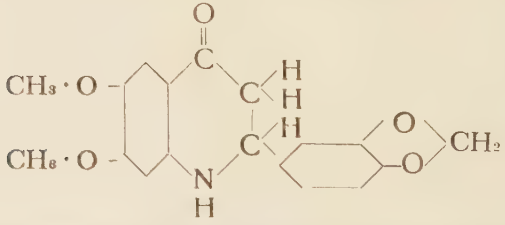
5,019 mg Sbst.: 12,025 mg CO_2; 2,650 mg H_2O.
3,361 mg Sbst.: 0,127 ccm N (23°, 765 mm).
$C_{18}H_{19}O_5N$: Ber.: C 65,62; H 5,82; N 4,26.
Gef.: C 65,3 ; H 5,9 ; N 4,4 .

Dieselbe Substanz entsteht in Uebereinstimmung mit den Ergebnissen bei den entsprechenden Benzyliden-Verbindungen bei der katalytischen Hydrierung sowohl des ungesättigten Amins XI wie des Anthranils VII.

N-Benzoyl-Verbindung. In üblicher Weise nach Schotten-Baumann in Chloroform-Lösung dargestellt. Aus Alkohol farblose Nädelchen vom Schmelzpunkt 162,5°.

3,518 mg Sbst.: 0,100 ccm N (22°, 765 mm).
$C_{25}H_{23}O_6N$: Ber.: N 3,23.
Gef.: N 3,3 .

2-(4',5'-Methylendioxy-phenyl)-4-oxo-6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (XVII).



Eine Suspension von 1 g feingepulverter Verbindung XI in 25 ccm Alkohol wird nach Zugabe von 1,5 g 25%iger Salzsäure eine halbe Stunde im Sieden gehalten, darauf nach Zusatz von 25 ccm Wasser weiter drei Stunden gekocht, wobei sich langsam eine klare Lösung bildet. Beim Erkalten kristallisiert das Chinolon XVII in nahezu quantitativer Ausbeute aus. Aus einem Gemisch von Methylalkohol und Eisessig (1 + 2) umkristallisiert, bildet es gelbbraune rhombische Blättchen vom Schmelzpunkt 198—199°, die sich leicht in

Chloroform und Eisessig, schwerer in Alkohol, Methylalkohol und Aceton, kaum in Aether lösen.

4,623 mg Sbst.: 11,190 mg CO_2; 2,270 mg H_2O.
3,212 mg Sbst.: 0,125 ccm N (25°, 760 mm).
$C_{18}H_{17}O_5N$: Ber.: C 66,03; H 5,24; N 4,28.
Gef.: C 66,0 ; H 5,5 ; N 4,5 .

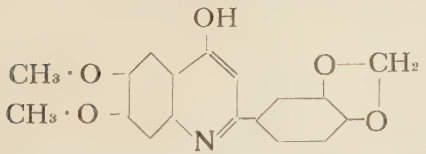
In seinem Verhalten zeigt dieses Tetrahydrochinolin-Derivat mit dem vorher beschriebenen (XVI) Aehnlichkeit. Die verdünnten Lösungen fluoreszieren rot- bis blauviolett, mit Eisenchlorid gibt die alkoholische Lösung keine Färbung; mit konz. Schwefelsäure übergossen, geben die Kristalle eine Rotfärbung.

N-Nitrosoverbindung. Zu einer Lösung von 0,4 g Chinolon XVII in 10 ccm Eisessig gibt man 0,15 g Aethylnitrit. Nach zweistündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird vorsichtig mit Wasser versetzt, wobei die Nitrosoverbindung in nahezu quantitativer Ausbeute ausfällt. Aus einem Gemisch von Methylalkohol und Eisessig (1 + 1) umkristallisiert, hellgelbe Kristalle, die bei 265° noch nicht geschmolzen sind.

0,1298 g Sbst.: 0,2871 g CO_2; 0,0532 g H_2O.
0,1200 g Sbst.: 8,1 ccm N (18°, 769 mm).
$C_{18}H_{16}O_6N_2$: Ber.: C 60,65; H 4,53; N 7,87.
Gef.: C 60,3 ; H 4,6 ; N 8,0 .

Die katalytische Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Kohle als Katalysator führt das Nitrosamin ebenfalls unter Aufnahme von 3 Mol Wasserstoff in das ursprüngliche Chinolon XVII über.

2-(4',5'-Methylendioxy-phenyl)-4-oxy-6,7-dimethoxychinolin (XXI).



wurde in gleicher Weise, wie für die Verbindung XX beschrieben, durch Einwirkung von etwas überschüssigem Brom in

Eisessig auf die Eisessig-Lösung des Chinolons XVII (1,3 g) dargestellt. Ausbeute an Oxy-Chinolin 0,8 g. Aus Eisessig farblose Nädelchen, die bei 270° noch nicht geschmolzen sind und sich in Natronlauge lösen. Die blauviolett fluoreszierende alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine ziegelrote Färbung.

Bei der Benzoylierung nach Schotten-Baumann entsteht das

2-(4',5'-Methylendioxy-phenyl)-4-benzoyloxy-6,7-dimethoxychinolin.

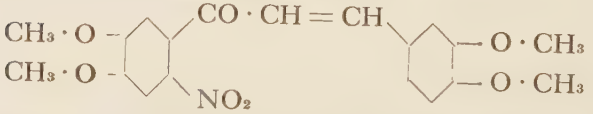
Aus Alkohol farblose Nädelchen vom Schmelzpunkt 186—187°.

0,1468 g Sbst.: 4,2 ccm N (22°, 763 mm).

$C_{25}H_{19}O_6N$: Ber.: N 3,26.

Gef.: N 3,3 .

(4',5'-Dimethoxy-benzyliden)-3,4-dimethoxy-6-nitro-acetophenon (III).



Unter den bei der Benzyliden-Verbindung (I) beschriebenen Bedingungen durch Kondensation von 10 g (1 Mol) Nitroacetoveratron und 9 g (1,2 Mol) Veratrumaldehyd dargestellt. Ausbeute nahezu quantitativ. Aus Eisessig gelbe Prismen vom Schmelzpunkt 212—214°, die sich nicht in Aether und Petroläther, sehr schwer in Alkohol, leichter in Aceton lösen.

0,1183 g Sbst.: 3,7 ccm N (18,5°, 755 mm).

$C_{19}H_{19}O_7N$: Ber.: N 3,75.

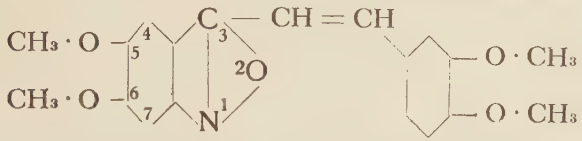
Gef.: N 3,7 .

Reduktion des (Dimethoxy-benzyliden)-nitroacetoveratrons (III).

Die heiße Lösung von 20 g der Verbindung III in 175 ccm Eisessig wird unter Rühren in eine wie üblich dargestellte 50 g Zinnchlorür enthaltende Zinnchlorür-Chlorwasserstoff-Lösung gegossen, und das sich fast sofort abscheidende Zinn-

doppelsalz nach dem Abkühlen abgesaugt. Ausbeute 15 g. Diese werden in analoger Weise mit 45 ccm gelbem Schwefelammon bei Gegenwart von viel Aether zersetzt. Beim Schütteln dieser ätherischen Lösung mit 25 ccm 10%iger Salzsäure scheidet sich das salzsaure Salz des Amins XII als gelbbraune Kristallmasse ab.

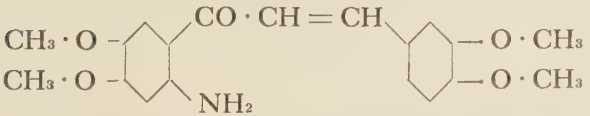
3-(ω-4',5'-Dimethoxy-styryl)-5,6-dimethoxy-anthranil (VIII).



Beim Abdestillieren des Aethers hinterbleiben 1,5 g Anthranil VIII, das, aus Methylalkohol umkristallisiert, hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 189—191° bildet. Sie lösen sich gut in Chloroform, Eisessig und Aceton, schwer in Aether; mit konz. Schwefelsäure färben sie sich gelbrot.

4,935 mg Sbst.: 12,090 mg CO_2; 2,480 mg H_2O.
3,365 mg Sbst.: 0,123 ccm N (22°, 756 mm).
$C_{19}H_{19}O_5N$: Ber.: C 66,83; H 5,61; N 4,11.
Gef.: C 66,8 ; H 5,6 ; N 4,2 .

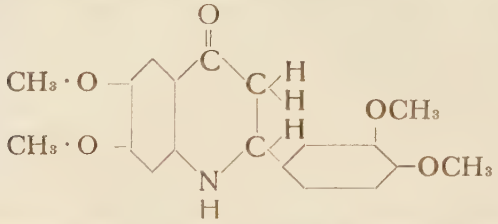
(4',5'-Dimethoxy-benzyliden)-3,4-dimethoxy-6-amino-acetophenon (XII).



Aus dem abgetrennten salzsauren Salz wird die freie Base XII durch Digerieren mit überschüssiger 15%iger Natronlauge in Freiheit gesetzt. Ausbeute 4,5 g. Aus Methylalkohol orangerote Prismen vom Schmelzpunkt 153—155°, gut löslich in Eisessig, Aceton, Chloroform und Alkohol, schwerer in Aether, die sich mit konz. Schwefelsäure karminrot färben und mit alkalischer β-Naphthol-Lösung rote Azofarbstoff-Reaktion geben.

0,1188 g Sbst.: 0,2892 g CO_2; 0,0660 g H_2O.
0,1400 g Sbst.: 4,9 ccm N (17,5°, 760 mm).
$C_{19}H_{21}O_5N$: Ber.: C 66,44; H 6,17; N 4,08.
Gef.: C 66,4 ; H 6,2 ; N 4,1 .

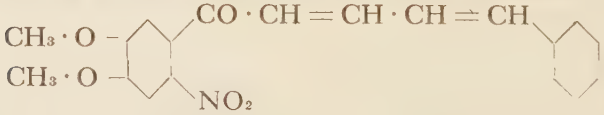
2-(4',5'-Dimethoxy-phenyl)-4-oxo-6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydro-chinolin (XVIII).



1 g vorstehenden Amins XII wird unter Erwärmen in 30 ccm Alkohol gelöst, die Lösung mit 25%iger Salzsäure kongosauer gemacht und nach dem Zufügen von 40 ccm Wasser 3½ Stunden unter Rückfluß gekocht. Beim Erkalten kristallisieren 0,7 g Chinolon XVIII aus. Aus Methylalkohol gelbgrüne Prismen oder Nadeln vom Schmelzpunkt 168—169°, die sich leicht in Aceton, Alkohol und Eisessig, kaum in Aether lösen.

4,966 mg Sbst.: 12,130 mg CO_2; 2,840 mg H_2O.
5,292 mg Sbst.: 0,192 ccm N (21,5°, 759 mm).
$C_{19}H_{21}O_5N$: Ber.: C 66,44; H 6,17; N 4,08.
Gef.: C 66,6 ; H 6,4 ; N 4,2 .

Cinnamyliden-3,4-dimethoxy-6-nitro-acetophenon (IV).



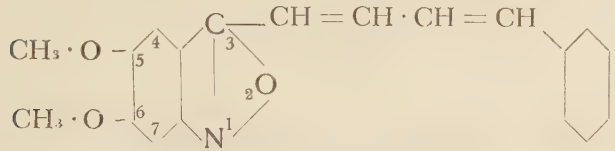
10 g (1 Mol) Nitroacetoveratron liefern mit 7,2 g (1,2 Mol) Zimtaldehyd, in beschriebener Weise kondensiert, in nahezu quantitativer Ausbeute die Cinnamyliden-Verbindung IV. Aus Eisessig umkristallisiert, bildet sie gelbe, unregelmäßige Tafeln vom Schmelzpunkt 217—218° (unter Zersetzung), die sich in Chloroform, Eisessig, Aceton, kaum in Alkohol und Aether lösen.

0,1284 g Sbst.: 0,3157 g CO_2; 0,0574 g H_2O.
0,1572 g Sbst.: 5,7 ccm N (18°, 763 mm).
$C_{19}H_{17}O_5N$: Ber.: C 67,23; H 5,05; N 4,13.
Gef.: C 67,1 ; H 5,0 ; N 4,3 .

Reduktion des Cinnamyliden-nitro-dimethoxy-acetoveratrons (IV).

9 g der Cinnamyliden-Verbindung IV in 180 ccm Eisessig werden in eine in üblicher Weise dargestellte 25 g Zinnchlorür enthaltende Zinnchlorür-Chlorwasserstoff-Lösung eingegossen. Ausbeute an Zinndoppelsalz 10,5 g. Diese liefern bei der Zersetzung mit 30 ccm gelbem Schwefelammon bei Gegenwart von Aether und anschließender Abtrennung des Amins durch Ausschütteln der ätherischen Schicht mit 15 ccm 10%iger Salzsäure 4,2 g des Amins XIII und 1 g des Anthranils IX. Das

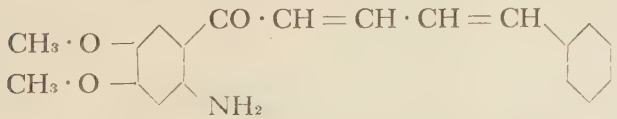
3-(Phenylbutadienyl)-5,6-dimethoxy-anthranil (IX)



bildet, aus Alkohol umkristallisiert, dunkelgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 149,5—151°, die in Essigester, Dioxan, Aceton, Eisessig leicht, schwerer in Aether, kaum in Benzol und Petroläther löslich sind. Mit konz. Schwefelsäure färbt sich das Anthranil IX rotviolett.

0,1300 g Sbst.: 0,3531 g CO_2; 0,0635 g H_2O.
2,900 mg Sbst.: 0,117 ccm N (23°, 763 mm).
$C_{19}H_{17}O_3N$: Ber.: C 74,23; H 5,58; N 4,56.
Gef.: C 74,1 ; H 5,5 ; N 4,7 .

Cinnamyliden-3,4-dimethoxy-6-amino-acetophenon (XIII).



Aus dem gelbbraunen Hydrochlorid des Amins macht man die Base durch Behandeln mit überschüssiger kalter 15%iger Natronlauge frei. Aus Methylalkohol rote Prismen vom Schmelzpunkt 140—141°, die sich hinsichtlich ihrer Löslichkeit ungefähr wie das entsprechende Anthranil IX ver-

halten. Mit konz. Schwefelsäure übergossen, färbt sich das Amin gelbbraun.

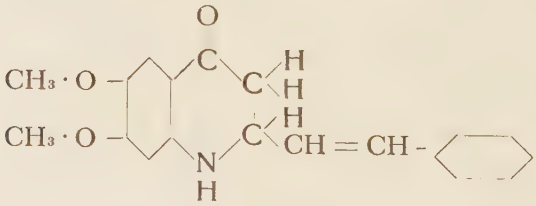
0,1102 g Sbst.: 0,2974 g CO_2; 0,0606 g H_2O.
0,1145 g Sbst.: 4,4 ccm N (20°, 756 mm).
$C_{19}H_{19}O_3N$: Ber.: C 73,75; H 6,20; N 4,53.
Gef.: C 73,6 ; H 6,2 ; N 4,5 .

Die N-Benzoylverbindung wird in der öfter beschriebenen Weise dargestellt. Sie bildet gelbe Kristalle, die sich aus viel Aceton umkristallisieren lassen und bei 204—205° schmelzen.

0,1388 g Sbst.: 4,4 ccm N (20°, 756 mm).
$C_{26}H_{23}O_4N$: Ber.: N 3,39.
Gef.: N 3,6 .

Durch konz. Schwefelsäure wird die Benzoyl-Verbindung tief grün gefärbt.

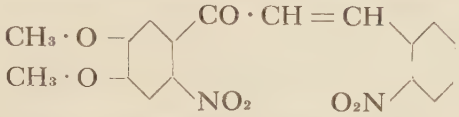
2-Stryl-4-oxo-6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydro-chinolin (XIX).



Eine Lösung von 5 g der Base XIII in 130 ccm Alkohol wird mit 25%iger Salzsäure kongosauer gemacht und, nach Zugabe von 125 ccm Wasser zur Auflösung des ausgeschiedenen Hydrochlorids, 2½ Stunden unter Rückfluß gekocht. Beim Erkalten scheiden sich 4 g des Chinolons XIX ab. Aus Methylalkohol bräunlichgelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 184—185°, die sich gut in Chloroform, Eisessig und Aceton lösen.

0,1339 g Sbst.: 0,3613 g CO_2; 0,0713 g H_2O.
0,1320 g Sbst.: 5,1 ccm N (17°, 757 mm).
$C_{19}H_{19}O_3N$: Ber.: C 73,75; H 6,20; N 4,53.
Gef.: C 73,6 ; H 6,0 ; N 4,5 .

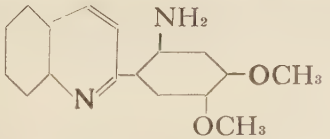
(2'-Nitro-benzyliden)-3,4-dimethoxy-6-nitro-acetophenon (V).



10 g (1 Mol) Nitroacetoveratron und 8,2 g (1,2 Mol) o-Nitrobenzaldehyd liefern bei der Kondensation unter den bei der Benzyliden-Verbindung (I) beschriebenen Bedingungen 8—9 g der o-Nitrobenzyliden-Verbindung (V). Aus Eisessig gelbgrüne Nadeln vom Schmelzpunkt 192—193°, die sich gut in heißem Eisessig, Aceton und Essigester, kaum in Alkohol und Aether lösen.

0,1213 g Sbst.: 0,2529 g CO_2; 0,0455 g H_2O.
0,1044 g Sbst.: 7,0 ccm N (19°, 760 mm).
$C_{17}H_{14}O_7N_2$: Ber.: C 56,96; H 3,94; N 7,82.
Gef.: C 56,9 ; H 4,2 ; N 7,8 .

2-(3',4'-Dimethoxy-6'-amino-phenyl)--chinolin (XXII).



Eine heiße Lösung von 10 g (o'-Nitrobenzyliden)-o-nitro-acetoveratron (V) in 80 ccm Eisessig wird in eine in üblicher Weise dargestellte 50 g Zinnchlorür enthaltende Zinnchlorür-Chlorwasserstoff-Lösung eingetragen, wobei durch zeitweiliges Kühlen darauf geachtet wird, daß die Temperatur nicht über 70° ansteigt. Das nach 24 stündigem Stehen ausgeschiedene Zinndoppelsalz (16 g) wird mit 50 ccm gelbem Schwefelammon zersetzt, und das erhaltene Reaktionsprodukt durch Ausschütteln mit Chloroform abgetrennt. Da Vorversuche zeigten, daß die in Chloroform gelösten Anteile vollständig von Salzsäure gebunden werden, daß also das nach den bisherigen Ergebnissen zu erwartende Anthranil nicht entstanden ist, wurde die mit Natriumcarbonat getrocknete Chloroformschicht eingedunstet und der Rückstand aus 70%igem Alkohol umkristallisiert. Schmale gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 148—149°, die sich leicht in Chloroform, Eisessig und Aceton, schwerer in Aether, wenig in Wasser und

Ligroin lösen und sich mit konz. Schwefelsäure nicht verfärben.

0,1296 g Sbst.: 0,3472 g CO_2; 0,0671 g H_2O.
0,1233 g Sbst.: 10,2 ccm N (19,5°, 767 mm).
0,1252 g Sbst.: 10,5 ccm N (18,5°, 775 mm).
$C_{17}H_{16}O_2N_2$: Ber.: C 72,82; H 5,76; N 10,00.
Gef.: C 73,1 ; H 5,8 ; N 9,7 .
N 10,0 .

Das diazotierte salzsaure Salz gibt mit alkalischer β-Naphthol-Lösung einen tiefroten Azofarbstoff-Niederschlag.

Beim Schütteln der Aceton-Lösung des Chinolins XXII in einer Wasserstoff-Atmosphäre bei Gegenwart von Palladium-Kohle als Katalysator erfolgt keine Wasserstoffaufnahme.

Die N-Benzoylverbindung, nach Schotten-Baumann in beschriebener Weise dargestellt, kristallisiert aus Alkohol in schwach gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 177—178°. Sie verfärben sich nicht mit konz. Schwefelsäure.

0,1247 g Sbst.: 0,3434 g CO_2; 0,0586 g H_2O.
0,1213 g Sbst.: 7,8 ccm N (19,5°, 768 mm).
$C_{24}H_{20}O_3N_2$: Ber.: C 74,96; H 5,25; N 7,29.
Gef.: C 75,1 ; H 5,3 ; N 7,6 .

Die vorliegende Arbeit wurde im Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin auf Anregung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. C. Mannich ausgeführt.

Auch an dieser Stelle möchte ich meinem hochverehrten Lehrer danken für das wohlwollende Interesse, das er mir stets entgegenbrachte, für die Förderung meiner wissenschaftlichen Ausbildung, sowie für die Unterstützung, die er mir bei der vorliegenden Arbeit zuteil werden ließ.

Lebenslauf.

Am 20. Juni 1906 wurde ich, Hans Baumgarten, in Elstorf (Kreis Harburg) als Sohn des Schulrats Ernst Baumgarten geboren. Ich besuchte die Volks- und Mittelschule in Gifhorn und von 1920 bis 1925 das Reform-Real-Gymnasium in Braunschweig. Vom Sommersemester 1928 an studierte ich in Berlin Pharmazie und Chemie. Im April 1931 begann ich meine Dissertation, die ich im Herbst 1932 beendete.